

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-91041

⑪Int.Cl. ⁴	識別記号	厅内整理番号	⑬公開 昭和61年(1986)5月9日
C 03 C 10/02		6674-4G	
// A 61 K 6/02		7166-4C	
C 03 C 3/062		6674-4G	審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑫発明の名称 歯冠用結晶化ガラス及びその製法

⑬特 願 昭59-210256

⑭出 願 昭59(1984)10月6日

⑮発明者 小久保 正 長岡京市下海印寺横山46の1
 ⑯発明者 作花 浩夫 枚方市楠葉朝日3丁目7番30号
 ⑰発明者 矢田 正 大阪市東城区神路4丁目7番25号
 ⑱出願人 矢田 正 大阪市東城区神路4丁目7番25号
 ⑲代理人 弁理士 旦 六郎治 外1名

明細書

1. 発明の名称 歯冠用結晶化ガラス及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で、少なくとも90%以上が、MgO 10~25%、CaO 20~35%、TiO₂ 15~30%、SiO₂ 10~25%、P₂O₅ 10~25%からなり、不純物が10%以下なる組成を有し、多数のアバタイト及びチタン酸マグネシウムの微結晶がガラス中に分散した構造を有することを特徴とする歯冠用結晶化ガラス。

(2) 重量%で、少なくとも90%以上が、MgO 10~25%、CaO 20~35%、TiO₂ 15~30%、SiO₂ 10~25%、P₂O₅ 10~25%からなる組成のガラスを所定の形に成形後、アバタイト及びチタン酸マグネシウムの微結晶の折出温度域で加熱処理することを特徴とする歯冠用結晶化ガラスの製法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は歯冠修復材料として適した結晶化ガラスとその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来、歯冠修復材料としては、主に貴金属やニッケルクロム合金などの金属材料、ポリメルメタクリレートなどの有機高分子材料、又は長石-石英系の陶材などが用いられてきた。しかし、金属材料は天然歯と全く異なる外観及び大き過ぎる熱伝導度を有するので、違和感が大きく、しかもものによっては有害な金属イオンを溶出する恐れもある。有機高分子材料は低すぎる硬度と弾性率とを有するので傷がついたり変形しやすく、しかも長期の間に変質する恐れもある。また、陶材は焼成時に著しく体積収縮するので、寸法精度の良い製品を作りにくい問題点を有する。これに対し、結晶化ガラスは一般に有害なイオンを溶出せず、高い硬度及び弾性率と、天然歯に近い外観及び熱伝導度を有するので違和感を与えず、しかも鋳造法により寸法精度の良い製品を作りやすい特徴を有する。

そこで、最近各種の結晶化ガラスが歯冠修復材料として検討されるようになってきた。しかし、これまでに歯冠修復材料として報告された結晶化ガラスは、組成や構造が天然歯と著しく異なるか、又は、機械的強度が充分高くない問題点を有している。

発明が解決しようとする問題点及び発明の目的

本発明は、上記の結晶化ガラスの一般的特徴を有するだけでなく天然歯に近い組成と構造とを有し、周囲の組織と良い親和性を示し、しかも高い機械的強度を示す、歯冠修復材料として適した結晶化ガラスと、それを容易に製造する方法とを提供することを目的とする。

発明の構成

本発明の歯冠用結晶化ガラスは、重量%で、少なくとも90%以上が、MgO 10~25%、CaO 20~35%、TiO₂ 15~30%、SiO₂ 10~25%、P₂O₅ 10~25%からなる組成を有し、多量のアバタイト及びチタン酸マグネシウムの

例	6	7	8	9	10
組成	MgO	17.0	16.5	16.5	16.5
	CaO	26.2	25.3	25.3	25.3
(重量%)	TiO ₂	22.8	22.2	22.2	22.2
	SiO ₂	16.3	15.8	15.8	15.8
	P ₂ O ₅	15.7	15.2	15.2	15.2
	CaF ₂	2.0	5.0	5.0	5.0
	Na ₂ O				
	SrO				
	Al ₂ O ₃				
	ZrO ₂				
その他					
曲げ強度	1750	1650	1600	1650	1650
(kg/cm ²)					

上表の実施例1~10のガラス組成に相当するバッチを酸化物、炭酸塩、水酸化物又は弗化物の原料を用いて調製し、これらを白金るつぼに入れ、電気炉中で1400~1500°Cで2時間溶融し、融液を鉄板上に流し出して顆粒状のガラスとする。このガラスを再びアルミナるつぼに入れて1400°C付近で10分間溶融し、融液をロストワックス法で作られた鋳型に流し込み、遠心鋳造法により所定の形のガラスを作る。次に、

微結晶がガラス中に分散した構造を有することを特徴としている。

また、本発明の歯冠用結晶化ガラス製造法は、上記組成のガラスを所定の形に成形後、アバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度域で加熱処理することを特徴とする。

実施例

本発明の歯冠用結晶化ガラス及びその製造法の実施例は次の通りである。

表

例	1	2	3	4	5
組成	MgO	12.0	17.0	23.0	16.0
	CaO	27.0	22.0	23.0	33.0
(重量%)	TiO ₂	28.0	20.0	17.0	22.0
	SiO ₂	21.0	23.0	14.0	12.0
	P ₂ O ₅	12.0	18.0	23.0	17.0
その他					
曲げ強度	1600	1630	1680	1700	1600
(kg/cm ²)					

このガラスを900~1000°Cまで5°C/minの速度で加熱して結晶化し、900~1000°Cに達すると電源を切った炉内で自然に冷却させる。

このような方法によって製造される結晶化ガラスは、多量のアバタイト[Ca₁₀(PO₄)₆O]及びチタン酸マグネシウム(MgO·TiO₂)の微結晶が連続したガラス媒体中に析出した構造を有する。

この結晶化ガラスは、結晶化ガラスの一般的特徴、すなわち有害なイオンを溶出せず、高い硬度及び弾性率と、天然歯に近い外観及び熱伝導度を有し、しかも鋳造法により寸法精度の良い製品を作りやすい特徴を有する他、天然歯と同様に多量のアバタイト結晶を含有するので、天然歯の象牙質や歯肉など周囲の組織と良い親和性を示し、しかも多量のチタン酸マグネシウム結晶を含有するので高い機械的強度を示す。

本発明の歯冠用結晶化ガラスは、重量%で90%以上がMgO 10~25%、CaO 20~35%、TiO₂ 15~30%、SiO₂ 10~25%、P₂O₅

10~25% からなる組成を有している。この限定された組成は、ガラスを作るのに適し、しかも加熱処理により多量のアバタイト及びチタン酸マグネシウムの両結晶をガラス中に析出させるのに適した組成である。

MgO が 10% より少ないとガラスからチタン酸マグネシウム結晶が少しあき析出せず、MgO が 25% より多い場合には、融液がガラスになり難い。従って MgO は 10~25% に限定した。

CaO が 20% より少ないとガラスからアバタイト結晶が少しあき析出せず、CaO が 35% より多い場合には融液がガラスになり難い。従って CaO は 20~35% に限定した。

TiO₂ が 15% より少ないとガラスからチタン酸マグネシウム結晶が少しあき析出せず、TiO₂ が 30% より多い場合には、融液がガラスになり難い。従って、TiO₂ は 15~30% に限定した。

SiO₂ が 10% より少ないと融液が

び P₂O₅ の合計は 90% 以上に限定した。

本発明の歯冠用結晶化ガラスの製造法においては、所定の形に成形したガラスをアバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度域で加熱処理する。アバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度域は、ガラスを一定速度で加熱し、その間の示差熱分析を行なうことにより大凡求めることができる。示差熱分析曲線上には、まずアバタイト結晶の析出による発熱ピーク、次いでチタン酸マグネシウム結晶の析出による発熱ピークが観察されるので、2度目の発熱ピークから融解による吸熱ピークまでの温度域を大凡のアバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度域とすることができる。ガラスを結晶化するための加熱処理温度が、アバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度域より低い場合には、機械的強度の低い結晶化ガラスしか得られない。加熱処理温度が、アバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度より高い場合には、結晶化ガ

ガラスになり難く、SiO₂ が 25% より多い場合には、ガラスからアバタイト結晶及びチタン酸マグネシウム結晶が少しあき析出しない。従って、SiO₂ は 10~25% に限定した。

P₂O₅ が 10% より少ないとガラスからアバタイト結晶が少しあき析出せず、P₂O₅ が 25% より多い場合には、ガラスからチタン酸マグネシウム結晶が少しあき析出しない。従って、P₂O₅ は 10~25% に限定した。

結晶化ガラスの組成は、10% より少ないと Li₂O, Na₂O, K₂O, Cs₂O, SrO, CaO, NiO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Ce₂O₃, MnO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ など人体に有害でない添加成分を含んでも差し支えない。ただし、これらの添加成分の合計が 10% より多い場合には、ガラスからアバタイト結晶及びチタン酸マグネシウム結晶が少しあき析出しない。従って、これらの添加成分の合計は 10% より少ないと限定した。すなわち MgO, CaO, TiO₂, SiO₂ 及

ラスが融解してしまう。加熱処理温度がアバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶の析出温度域内で、比較的高い場合には、ガラス中にアバタイト及びチタン酸マグネシウム両結晶以外にジオプサイト (MgO · CaO · 2SiO₂) 結晶も析出するが、これは本方法による歯冠用結晶化ガラスの製造にとって差し支えない。

発明の効果

本発明の方法によって製造される歯冠用結晶化ガラスは、多量のアバタイト結晶を含むので、天然歯の象牙質や歯肉など周囲の組織と良い親和性を示し、歯冠材料として用いるのに好適である。また、本発明の方法によって製造される歯冠用結晶化ガラスは、多量のチタン酸マグネシウム結晶を含むので、きわめて高い機械的強度を示し、歯冠材料として用いるのに好適である。例えば、上表 1~10 の組成の上記具体例の方法で調製した結晶化ガラスは、同表下欄に示すように、1600~1750 kg/cm² の高い曲げ強度を示すが、この曲げ強度は従来知られている歯

冠用結晶化ガラスの曲げ強度が1000~1500kg/cm²であるのに比べ、かなり高いのである。

特許出願人 矢 田 正

代理人 旦 六 郎

同 旦 範